

29.10.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

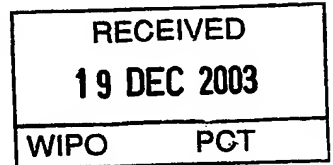
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 1 月 1 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 2 0 4 0 7
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 3 2 0 4 0 7]

出 願 人 信 州 大 学 長
Applicant(s):



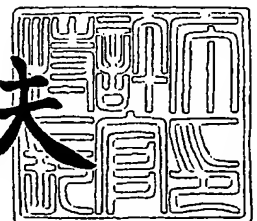
Best Available Copy

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 2 月 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P0260337

【提出日】 平成14年11月 1日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C23C 1/00

【発明の名称】 めっき構造物とその製造方法

【請求項の数】 16

【発明者】

 【住所又は居所】 長野県長野市大字安茂里 5 2 6 - 9 2

 【氏名】 新井 進

【発明者】

 【住所又は居所】 長野県須坂市臥竜一丁目 4 - 8

 【氏名】 遠藤 守信

【特許出願人】

 【住所又は居所】 長野県長野市大字安茂里 5 2 6 - 9 2

 【氏名又は名称】 新井 進

【代理人】

 【識別番号】 100077621

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 綿貫 隆夫

【選任した代理人】

 【識別番号】 100092819

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 堀米 和春

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 006725

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【プルーフの要否】

要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 めっき構造物とその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 めっき皮膜中に微細炭素繊維もしくはその誘導体が混入していることを特徴とするめっき構造物。

【請求項 2】 めっき皮膜が単一の金属からなることを特徴とする請求項 1 記載のめっき構造物。

【請求項 3】 めっき皮膜が合金めっき皮膜であることを特徴とする請求項 1 記載のめっき構造物。

【請求項 4】 樹脂材が混入していることを特徴とする請求項 1～3 いずれか 1 項記載のめっき構造物。

【請求項 5】 めっき皮膜が電解めっき皮膜であることを特徴とする請求項 1～4 いずれか 1 項記載のめっき構造物。

【請求項 6】 めっき皮膜が無電解めっき皮膜であることを特徴とする請求項 1～4 いずれか 1 項記載のめっき構造物。

【請求項 7】 微細炭素繊維の先端がめっき皮膜表面から突出していることを特徴とする請求項 1～6 いずれか 1 項記載のめっき構造物。

【請求項 8】 微細炭素繊維の誘導体がフッ素化炭素繊維であることを特徴とする請求項 1～6 いずれか 1 項記載のめっき構造物。

【請求項 9】 配線パターンが、請求項 1～6 いずれか 1 項記載のめっき構造物からなる電子部品。

【請求項 10】 請求項 1～6 いずれか 1 項記載のめっき構造物からなる機械部品。

【請求項 11】 請求項 1～6 いずれか 1 項記載のめっき構造物と異種金属からなるめっき構造物が多層に積層されてなる積層体。

【請求項 12】

請求項 1～6 いずれか 1 項記載のめっき構造物からなるめっき層と、異種金属からなるめっき層とが交互に多数積層され、該異種金属からなるめっき層の周縁部がエッチングにより除去されることによって、前記めっき構造物からなるめっき

層が空間を介して多数並列していることを特徴とする放熱体。

【請求項 13】 めっき液中に分散剤と微細炭素繊維もしくはその誘導体とを添加して、該分散剤によりめっき液中に微細炭素繊維もしくはその誘導体を分散させ、めっきを施して、基材表面に、微細炭素繊維もしくはその誘導体が混入しているめっき皮膜を形成することを特徴とするめっき構造物の製造方法。

【請求項 14】 めっき液中に、さらに樹脂材を分散させ、基材表面に、微細炭素繊維もしくはその誘導体と共に樹脂材が混入しているめっき皮膜を形成することを特徴とする請求項 13 記載のめっき構造物の製造方法。

【請求項 15】 分散剤に、カチオン系および／またはアニオン系の界面活性剤を用いることを特徴とする請求項 13 または 14 記載のめっき構造物の製造方法。

【請求項 16】 分散剤がポリアクリル酸等のポリカルボン酸もしくはその塩であることを特徴とする請求項 13 または 14 記載のめっき構造物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はめっき構造物およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】

カーボンナノチューブ (CNT) あるいはナノファイバーと呼ばれる微細炭素繊維 (直径 200 nm 以下、アスペクト比 10 以上) は、炭素の基本骨格 (6 員環) が軸方向に配列していることが特徴であり、その特徴に由来する、熱伝導性、電気伝導性、摺動特性、機械的強度等の特性に優れていることが期待でき、幅広い用途に用いられようとしている。

上記 CNT の製造方法は種々知られているが、量産性の点から気相成長法が有利とされている (田中一義 [編] 「カーボンナノチューブ」化学同人出版、2001 年 1 月 30 日、P. 67-77)。

【0003】

【非特許文献】

田中一義 [編] 「カーボンナノチューブ」 化学同人出版、2001年
1月30日、P.67-77

【0004】**【発明が解決しようとする課題】**

上記微細炭素繊維は、例えば金属中に混入した複合材料として、各種摺動材や放熱材などに用いられている。

この複合材料の製法は、熔融金属中に微細炭素繊維を添加し、攪拌、混合するという手法が一般的である。

しかしながら、上記方法では、金属と微細炭素繊維とでは比重が大きく異なることから、微細炭素繊維を均一に熔融金属中に分散するのは極めて困難であるという課題がある。

また、微細炭素繊維その他の混合物に対して熱的負荷が大きく、場合によって混合が不可能となる素材も存在する。

【0005】

そこで本発明は上記課題を解決すべくなされたもので、その目的とするところは、金属中に微細炭素繊維もしくはその誘導体を常温で混入させることのできるめっき構造物およびその製造方法を提供するにある。

【0006】**【課題を解決するための手段】**

本発明に係るめっき構造物は、めっき皮膜中に微細炭素繊維もしくはその誘導体が混入していることを特徴とする。誘導体としては、微細炭素繊維に種々の化学修飾を施したものや微細炭素繊維をフッ素化したものが含まれる。なお、微細炭素繊維とは、概ね、直径が200nm以下、アスペクト比が10以上のものをいう。

めっき工程中で行えるので、常温での混入が可能となり、混入物への熱的負荷を軽減できる。

【0007】

めっき皮膜は単一の金属でも、合金のめっき皮膜いずれであってもよい。

また、粉状、繊維状等の微小な樹脂材を混入させることもできる。

まためっき皮膜も電解めっきによるもの、無電解めっきによるものいずれでもよい。

微細炭素繊維の先端がめっき皮膜表面から突出しているめっき構造物とすることもできる。このめっき構造物は電界放出用エミッタとして使用できる。

微細炭素繊維の誘導体としてフッ素化炭素繊維を用いることができる。

【0008】

配線パターンを、上記めっき構造物とした電子部品とすることができる。

微小歯車など、上記めっき構造物からなる機械部品を構成できる。

また、上記めっき構造物と異種金属からなるめっき構造物が多層に積層された積層体とすることもできる。この場合、積層方向と、これと直交する方向（層が伸びている方向）とで熱伝導率の異なる異方性熱伝導体として用いることができる。

また、上記めっき構造物からなるめっき層と、異種金属からなるめっき層とが交互に多数積層され、該異種金属からなるめっき層の周縁部がエッチングにより除去されることによって、前記めっき構造物からなるめっき層が空間を介して多数並列している放熱体とすることができる。

【0009】

また本発明に係るめっき構造物の製造方法は、めっき液中に分散剤と微細炭素繊維もしくはその誘導体とを添加して、該分散剤によりめっき液中に微細炭素繊維もしくはその誘導体を分散させ、めっきを施して、基材表面に、微細炭素繊維もしくはその誘導体が混入しているめっき皮膜を形成することを特徴としている。

また、めっき液中に、さらに樹脂材を分散させ、基材表面に、微細炭素繊維もしくはその誘導体と共に樹脂材が混入しているめっき皮膜を形成することを特徴とする。

分散剤に、カチオン系および／またはアニオン系の界面活性剤を用いることができる。

また、分散剤にポリアクリル酸等のポリカルボン酸もしくはその塩を好適に用

いることができる。

【0010】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の好適な実施の形態を添付図面に基づいて詳細に説明する。

本発明では、めっき液中に分散剤と微細炭素繊維もしくはその誘導体を添加して、該分散剤によりめっき液中に微細炭素繊維もしくはその誘導体を分散させ、めっきを施すことにより、基材表面に、微細炭素繊維もしくはその誘導体（以下微細炭素繊維等、あるいは単に微細炭素繊維ということがある）がめっき金属に混入しているめっき皮膜を形成するのである。

【0011】

図1は、分散電気めっきの模式図である。

CNT等の微細炭素繊維10もしくはその誘導体は、分散剤の存在によりめっき液中に均一に分散する。めっき中には、めっき液を攪拌するのが好ましく、これにより微細炭素繊維10等が、沈降することなく、めっき液中を浮遊する。

この状態で電解めっきを行うことによって、めっき金属が基材12表面に析出する際、基材12表面に位置している微細炭素繊維10等がめっき皮膜14中に取り込まれ、金属と微細炭素繊維等との複合材（めっき構造物）が基材12表面に形成される。

なお、めっき方法は、直流めっきに限らず、電流反転めっき法やパルスめっき法も採用できる。

【0012】

微細炭素繊維10は多少の撥水性を有し、単独ではめっき液中に分散しにくい。特にフッ素化炭素繊維の場合には分散しにくい。

そこで、分散剤を添加し、微細炭素繊維等をめっき液中に分散させるのである。

分散剤としては、特に限定されないが、電解めっきによるときは、カチオン系もしくはノニオン系の界面活性剤を用いるとよい。

カチオン系界面活性剤としては、例えば、塩化セチルトリメチルアンモニウム、臭化セチルトリメチルアンモニウム、塩化セチルピリジニウムなどを好適に用

いることができる。

また、フッ素化炭素繊維を分散させるには、N-[(3-ペルフルオロオクタンスルホンアミド)プロピル]-N,N,N-トリメチルアンモニウムヨード等のカチオン系界面活性剤を好適に用いることができる。

アニオン系界面活性剤としては、ドデシル硫酸ナトリウム、ドデカン酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、脂肪酸ナトリウム、脂肪酸トリエタノールアミン塩、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、モノアルキルリン酸ナトリウム等を好適に用いることができる。

フッ素化炭素繊維を分散させるには、ペルフルオロオクタンスルホン酸、ペルフルオロオクタンスルホン酸塩、N-プロピル-N-ペルフルオロオクチルスルホニルグリシンカリウム塩、リン酸ビス[2-(N-プロピルペルフルオロオクチルスルホニルアミノ)エチル]アンモニウム塩、ペルフルオロカプリル酸、ペルフルオロオktan酸アンモニウム等のアニオン系界面活性剤を好適に用いることができる。

【0013】

またノニオン系界面活性剤としては、例えば、ポリアクリル酸、ポリエチレングリコール、ポリオキシエチレノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルキルポリグルコシド、グリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステルなどを好適に用いることができる。

フッ素化炭素繊維を分散させるには、N-プロピル-N-(2-ヒドロキシエチル)ペルフルオロオクタンスルホンアミド、N-ポリオキシエチレン-N-プロピルペルフルオロオクタンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)-N-ペルフルオロオクチルスルホニルベンジルアミン等のノニオン系界面活性剤を好適に用いることができる。

これら界面活性剤は、単独でも、あるいは併用して用いてもよい。

また、分散剤として、ポリアクリル酸等のポリカルボン酸もしくはその塩を用いて好適であった。ポリアクリル酸の場合、分子量は3000～40000位のものが、均一分散性に優れていた。

【0014】

めっき液は特に限定されないが、ニッケルめっき、銅めっきが特に好適であった。

あるいは、種々の金属の合金めっきであってもよい。

また、電解めっきに限らず、無電解めっきであってもよい。

無電解めっきの場合にも、図1に示すように、めっき金属が基板（基材）12表面に析出する際、めっき皮膜14中に巻き込まれるようにして微細炭素繊維等が取り込まれる。

【0015】

微細炭素繊維は高熱伝導性、高電気伝導性を有することから、上記のようにして得られためっき構造物も、高熱伝導性、高電気伝導性を有するものとなる。したがって放熱板、電気材料などの種々の用途に用いることができる。

また、図2に示すように、微細炭素繊維10の先端がめっき皮膜14表面から突出するようにしてめっき皮膜14に固定される状況が生じる。特にめっき皮膜14が銅めっき皮膜の場合に図2に示す状況が顕著に生じた。

【0016】

図2に示されるように、多数の微細炭素繊維10が先端を突出してめっき皮膜14に固定されためっき構造物は、電解放出用エミッタとして好適に使用できる。

カーボンナノチューブ（CNT）からの電界放出（field emission）が検討され、ディスプレイ用材料としての有用性に注目されているところである。

この電界放出を実現するためには、強電界を得る必要がある。そのためにエミッタ材料として先端を鋭く尖らせる必要がある。この点、CNTは、アスペクト比が大きく、鋭い先端をもち、化学的に安定で機械的にも強靱であって、かつ高温での安定性にも優れていて、電界放出のエミッタ材料として有用である。

【0017】

従来、CNTは、多数本のCNTを、基板上にスクリーン印刷法などによって向きを揃えて固定されることによって、発光デバイスにおける、大きな面積を有する冷陰極に形成されていた。

しかし、上記のように、多数本のCNTを、基板上にスクリーン印刷法などによって向きを揃えてするのは、必ずしも容易ではない。この点、本実施の形態におけるめっき法によれば、めっき工程中において、CNT（微細炭素繊維）が起立した状態でめっき皮膜に固定されるので、多数の電界放出端を有する電界放出エミッタを容易に形成できる。

【0018】

図3～図5は微小な機械部品の製造工程を示す。

図3に示すように、基板12上にフォトリソグラフィーにより、凹部17を有するレジストパターン16を形成する。次に図4に示すように、この凹部17内に微細炭素繊維10が混入するめっき構造物18を上記のようにして形成し、次に図5に示すようにレジストパターン16を除去することによって、基板12上に柱状のめっき構造物18を形成することができる。基板12からめっき構造物18を剥離することによって、例えば図6に示すような、極めて微細な歯車20を形成することができる。これらめっき構造物18（20）は、微細炭素繊維が含有されていることから、極めて強度が高く、耐久性に優れた柱状部品とすることができる。

【0019】

図7～図8は電子部品の一例たる多層回路基板を形成する場合の説明図である。

図7に示すように、下層の配線パターン21上に絶縁層22を絶縁性樹脂を塗布するなどして形成し、この絶縁層22にレーザー加工等によって配線パターン21が底面に露出するビアホール23を形成し、このビアホール23内に、上記と同様のめっき工程により微細炭素繊維が混入するめっき構造物（ビア）24を形成する。

次に図8に示すように、絶縁層22上にビア24が露出する所要のレジストパターン25をフォトリソグラフィーにより形成し、次いで上記と同様のめっき工

程により、無電解めっき、次いで電解めっきを施して（アディティブ法）、ビア 24 に電氣的に接続する、微細炭素繊維を含有するめっき構造物からなる配線パターン 26 を形成する。このようにして、微細炭素繊維を含有するめっき構造物からなる配線パターンを有する多層の回路基板を形成することができる。

【0020】

上記微細炭素繊維を含有する配線パターン 26 は電気伝導性に優れるものである。

なお、アディティブ法でなく、無電解めっき、電解めっきにより上記めっき皮膜（めっき構造物）を全面に形成し、このめっき皮膜をエッチングして所要の配線パターンに形成するようにしてもよい（サブトラクティブ法）。

なお、図示しないが、半導体チップ上にポリイミド樹脂層（絶縁層）を形成し、このポリイミド樹脂層上に、半導体チップの電極に接続する再配線パターンを、上記微細炭素繊維を含有するめっき構造物によって形成するようにしてもよい。この再配線パターンの適所に外部接続用のバンプを形成することによって、半導体チップの電極位置を再配置するものである。

この場合の再配線パターンは、電気伝導性ばかりでなく、熱伝導性にも極めて優れるので、半導体チップの放熱経路となり、放熱性を高めることができる。

【0021】

図 9 は放熱体に適用した例を示す。

まず、上記微細炭素繊維を含むめっき構造物からなるめっき層（例えば CNT を含む銅めっき層）31 と、このめっき層 31 とは異なる金属（例えばニッケル）からなるめっき層（微細炭素繊維を含んでも含まなくともよい）32 とが交互に多数積層されるように積層物をめっきにより形成する。この積層体自身、めっき層の積層方向と、これと直交する方向（層が伸びている方向）とで熱伝導率の異なる異方性熱伝導体として用いることができる。特にめっき層 32 に微細炭素繊維を含まない場合、微細炭素繊維を含むめっき層 31 の方が熱伝導率が高いので、好適な異方性熱伝導体となる。なお、この積層体は、3 つ以上の異なる金属からなるめっき層の積層体であってもよい。

この積層体の、例えばめっき層 32 の周縁部をエッチングにより除去すること

によって、微細炭素繊維を含むめっき構造物からなるめっき層 31 が微小空間を介して多数並列している構造をなす放熱体 30 を形成できる。めっき層 31 が極めて放熱性に優れるものであり、このめっき層 31 が多数並列されて表面積が大なるものであることから、この放熱体 30 は極めて高い放熱性を示す。

【0022】

次に、CNT等の微細炭素繊維は、フッ素化することによって、フッ素化炭素繊維になることが知られている。

例えば次の条件によってフッ素化する。

すなわち、微細炭素繊維（CNT）をニッケルボートに充填し、フッ素化用のニッケル管中に設置し、フッ素との反応温度を 340℃、フッ素分圧 460 mmHg、窒素分圧 310 mmHg で、72 時間程度フッ素と反応させることによって C_xF_y で表される構造をもつフッ素化炭素繊維が形成される。

なお、フッ素化を促進させるために、フッ化銀などの触媒を用いることができる。

【0023】

このフッ素化炭素繊維は、撥水性に優れることが知られている。

このフッ素化炭素繊維を、上記と同様にして、上記と同様の分散剤と共にめっき液に添加し、めっき液中に均一に分散させ、めっき液を攪拌しつつめっきを行うことによって、図 1 と同様にして、めっき金属が基材 12 表面に析出する際、基材 12 表面に位置しているフッ素化炭素繊維がめっき皮膜 14 中に取り込まれ、金属とフッ素化炭素繊維との複合材（めっき構造物）が基材 12 表面に形成される。

この複合材も撥水性に優れたものとなった。

【0024】

また、めっき液中に、例えばテフロン（登録商標）等のフッ素樹脂などの、樹脂からなる微粉末あるいは微細繊維を分散させ、めっきを行うことによって、フッ素化炭素繊維と共に樹脂の微粉末、微細繊維をめっき皮膜中に取り込むことができる。この 3 つの素材からなる複合材も撥水性に優れる。

なお、フッ素化炭素繊維でなく、上記微細炭素繊維と、微粉末、微細繊維から

なる樹脂と、めっき金属との3種混合物からなる複合材とすることもできる。

【0025】

図10は、微細炭素繊維（CNT）10の表面に、めっき皮膜34を形成した炭素繊維を示す。

このめっき皮膜34は、無電解めっき液中に上記と同様の分散剤と共にCNTを分散させて、CNT表面に無電解めっき皮膜34を形成したものである。CNT10をめっき液中に分散させることによって、CNT10表面に無電解めっき皮膜34を均一厚さに形成することができる。

このように表面にめっき金属皮膜を形成した炭素繊維は、比重もそれなりに大きくなり、金属との相応性も良好なことから、熔融金属中に均一に分散させることができ、金属との均一な複合材を形成することができる。また、樹脂中に分散させて、樹脂との複合材とすることもできる。さらには、表面に上記めっき皮膜が形成された炭素繊維を接着剤樹脂中に混入して導電性樹脂とすることもできる。

【0026】

【実施例】

ベース浴1

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1 M
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.2M
H_3BO_3	0.5M

実施例1

ベース浴1 +

PA5000	$2 \times 10^{-4}\text{M}$
--------	----------------------------

実施例2

ベース浴1 +

PA5000	$2 \times 10^{-4}\text{M}$
CNT	2g/l

（なお、PA5000は、分子量5000のポリアクリル酸）

上記ベース浴1、実施例1、実施例2の浴を用いて、攪拌下、 $2\text{A}/\text{dm}^2$ の電流

密度で電解めっきした場合のめっき皮膜表面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真をそれぞれ図 11 (a)、(a')、図 11 (b)、(b')、図 11 (c)、(c') に示す (なお a、b、c は 500 倍、a'、b'、c' は 5000 倍)。また図 12 は図 11 (c') のさらなる拡大図である。

図 11 (a)、(a') から明らかなように、ニッケルめっき皮膜の表面は比較的荒れているが、図 11 (b)、(b') に示されるように、ポリアクリル酸を添加することによって表面の平滑性が生じ、光沢めっき皮膜が得られた。ポリアクリル酸は CNT の分散剤として作用すると共に、光沢剤としても作用する。図 11 (c)、(c') から明らかなように、CNT はニッケルめっき皮膜中に取り込まれている。特に図 11 (c')、図 12 から明らかなように、ニッケルめっき金属は CNT 表面に粒状に成長し、CNT を覆い、やがて、粒状のめっき金属が連続し、CNT がニッケルめっき皮膜中に取り込まれる状態となるのである。

図 13 (a)、(a')、図 13 (b)、(b')、図 13 (c)、(c') は (なお a、b、c は 500 倍、a'、b'、c' は 5000 倍)、上記ベース浴 1、実施例 1、実施例 2 の浴を用いて、攪拌下、 $5\text{A}/\text{dm}^2$ の電流密度で電解めっきした場合のめっき皮膜表面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真をそれぞれ示す。図 14 は図 13 (c') のさらなる拡大図である。このように電流密度を変えても、図 11 に示す場合とほとんど同様の結果が得られた。

【0027】

実施例 3

ベース浴 1 +

PA25000 $2 \times 10^{-4}\text{M}$

実施例 4

ベース浴 1 +

PA25000 $2 \times 10^{-4}\text{M}$

CNT $2\text{g}/\text{l}$

(なお、PA25000 は、分子量 25000 のポリアクリル酸)

実施例 3、実施例 4 は、ポリアクリル酸に分子量 25000 のものを用いた他はそ

れぞれ実施例 1、実施例 2 と同じである。

図 15 (a)、(a')、図 15 (b)、(b')、図 15 (c)、(c') は (なお a、b、c は 500 倍、a'、b'、c' は 5000 倍)、上記ベース浴 1、実施例 3、実施例 4 の浴を用いて、攪拌下、 $2A/dm^2$ の電流密度で電解めっきした場合のめっき皮膜表面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真をそれぞれ示す。図 16 は図 15 (c') のさらなる拡大図である。このようにポリアクリル酸に分子量 25000 のものを用いても、図 11 に示す場合とほとんど同様の結果が得られた。

また、電流密度を $5A/dm^2$ に変更した場合も同様の結果が得られた。

【0028】

ベース浴 2

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 0.85M

H_2SO_4 0.55M

実施例 5

ベース浴 2 +

PA5000 $2 \times 10^{-4}M$

実施例 6

ベース浴 2 +

PA5000 $2 \times 10^{-4}M$

CNT 2g/l

(なお、PA5000 は、分子量 5000 のポリアクリル酸)

上記ベース浴 2、実施例 5、実施例 6 の浴を用いて、攪拌下、 $2A/dm^2$ の電流密度で電解めっきした場合のめっき皮膜表面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真をそれぞれ図 17 (a)、(a')、図 17 (b)、(b')、図 17 (c)、(c') に示す (なお a、b、c は 500 倍、a'、b'、c' は 5000 倍)。

図 17 (b)、(b')、図 17 (c)、(c') から明らかなように、ポリアクリル酸を添加した場合、 $2A/dm^2$ の電流密度の条件下では、めっき皮膜の表面が荒れてしまい、実用に至らなかった。

図18 (a)、(a')、図18 (b)、(b')、図18 (c)、(c') は (なお a、b、c は 500 倍、a'、b'、c' は 5000 倍)、上記ベース浴 2、実施例 5、実施例 6 の浴を用いて、攪拌下、 $5\text{A}/\text{dm}^2$ の電流密度で電解めっきした場合のめっき皮膜表面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真をそれぞれ示す。図19は図18 (c') のさらなる拡大図である。図18 (a)、(a') から明らかなように、銅めっき皮膜の表面は比較的荒れているが、図18 (b)、(b') に示されるように、ポリアクリル酸を添加することによって、また電流密度を $5\text{A}/\text{dm}^2$ と上げることによって、表面の平滑性が生じ、光沢めっき皮膜が得られた。ポリアクリル酸は CNT の分散剤として作用すると共に、光沢剤としても作用する。図18 (c)、(c') から明らかなように、CNT はニッケルめっき皮膜中に取り込まれている。なお、図19に示すように、ニッケルめっきの場合とは異なり、銅めっきの場合には、めっき金属が CNT 表面にはほとんど粒状に成長せず、直接基板上に析出して、この析出銅めっき皮膜内に CNT が巻き込まれるかたちで固定されることが判明した。また、図19に示されるように、銅めっき皮膜の表面では、該表面から CNT の先端が突出していることが顕著に観察される。この突出端が電界電子放出端として機能する。

【0029】

実施例 7

ベース浴 2 +

PA25000 $2 \times 10^{-4}\text{M}$

実施例 8

ベース浴 2 +

PA25000 $2 \times 10^{-4}\text{M}$

CNT $2\text{g}/\text{l}$

(なお、PA25000 は、分子量 25000 のポリアクリル酸)

上記ベース浴 2、実施例 7、実施例 8 の浴を用いて、攪拌下、 $2\text{A}/\text{dm}^2$ の電流密度で電解めっきした場合のめっき皮膜表面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真をそれぞれ図20 (a)、(a')、図20 (b)、(b')、図20 (c)、(c') に示す (なお a、b、c は 500 倍、a'、b'、c' は 5000 倍)

。

図 20 (b)、(b')、図 20 (c)、(c') から明らかなように、ポリ
アクリル酸に分子量 25000 のものを用いても、 $2A/dm^2$ の電流密度の条件下では、
めっき皮膜の表面が荒れてしまい、実用に至らなかった。

【0030】

図 21 (a)、(a')、図 21 (b)、(b')、図 21 (c)、(c')
は (なお a、b、c は 500 倍、a'、b'、c' は 5000 倍)、上記ベース
浴 2、実施例 7、実施例 8 の浴を用いて、攪拌下、 $5A/dm^2$ の電流密度で電解め
っきした場合のめっき皮膜表面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真をそれぞれ示
す。図 22 は図 21 (c') のさらなる拡大図である。図 21 (a)、(a')
から明らかなように、銅めっき皮膜の表面は比較的荒れているが、図 21 (b)
(b') に示されるように、ポリアクリル酸を添加することによって、また
電流密度を $5A/dm^2$ と上げることによって、表面の平滑性が生じ、光沢めっき皮
膜が得られた。ポリアクリル酸は CNT の分散剤として作用すると共に、光沢剤
としても作用する。図 21 (c)、(c') から明らかなように、CNT はニッ
ケルめっき皮膜中に取り込まれている。なお、図 22 に示すように、ニッケルめ
っきの場合とは異なり、銅めっきの場合には、めっき金属が CNT 表面にはほと
んど粒状に成長せず、直接基板上に析出して、この析出銅めっき皮膜内に CNT
が巻き込まれるかたちで固定されることが判明した。また、図 22 に示されるよ
うに、銅めっき皮膜の表面では、該表面から CNT の先端が突出していることが
顕著に観察される。この突出端が電界電子放出端として機能する。

【0031】

【発明の効果】

以上のように、本発明によれば、めっき金属中に微細炭素繊維もしくはその誘
導体を混入させためっき構造物およびその製造方法を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

分散電気めっきの原理を示す説明図である。

【図 2】

CNTの先端が突出している状態を示す説明図である。

【図 3】

フォトリソストパターンを形成した状態の説明図である。

【図 4】

凹部内にめっき構造物を形成した状態の説明図である。

【図 5】

フォトリソストパターンを除去した状態の説明図である。

【図 6】

微細歯車の説明図である。

【図 7】

ビアを形成した状態の説明図である。

【図 8】

多層配線パターンに形成した状態の説明図である。

【図 9】

放熱フィンの説明図である。

【図 10】

めっき皮膜を形成した状態の炭素繊維の説明図である。

【図 11】

ベース浴 1、実施例 1、実施例 2 の浴を用いて、攪拌下、 $2A/dm^2$ の電流密度で電解めっきした場合のめっき皮膜表面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を示す。

【図 12】

図 11 の拡大図である。

【図 13】

ベース浴 1、実施例 1、実施例 2 の浴を用いて、攪拌下、 $5A/dm^2$ の電流密度で電解めっきした場合のめっき皮膜表面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を示す。

【図 14】

図 13 の拡大図である。

【図 15】

ベース浴 1、実施例 3、実施例 4 の浴を用いて、攪拌下、 $2\text{A}/\text{dm}^2$ の電流密度で電解めっきした場合のめっき皮膜表面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を示す。

【図 16】

図 15 の拡大図である。

【図 17】

ベース浴 2、実施例 5、実施例 6 の浴を用いて、攪拌下、 $2\text{A}/\text{dm}^2$ の電流密度で電解めっきした場合のめっき皮膜表面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を示す。

【図 18】

ベース浴 2、実施例 5、実施例 6 の浴を用いて、攪拌下、 $5\text{A}/\text{dm}^2$ の電流密度で電解めっきした場合のめっき皮膜表面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を示す。

【図 19】

図 18 の拡大図である。

【図 20】

ベース浴 2、実施例 7、実施例 8 の浴を用いて、攪拌下、 $2\text{A}/\text{dm}^2$ の電流密度で電解めっきした場合のめっき皮膜表面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を示す。

【図 21】

ベース浴 2、実施例 7、実施例 8 の浴を用いて、攪拌下、 $5\text{A}/\text{dm}^2$ の電流密度で電解めっきした場合のめっき皮膜表面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を示す。

【図 22】

図 21 の拡大図である。

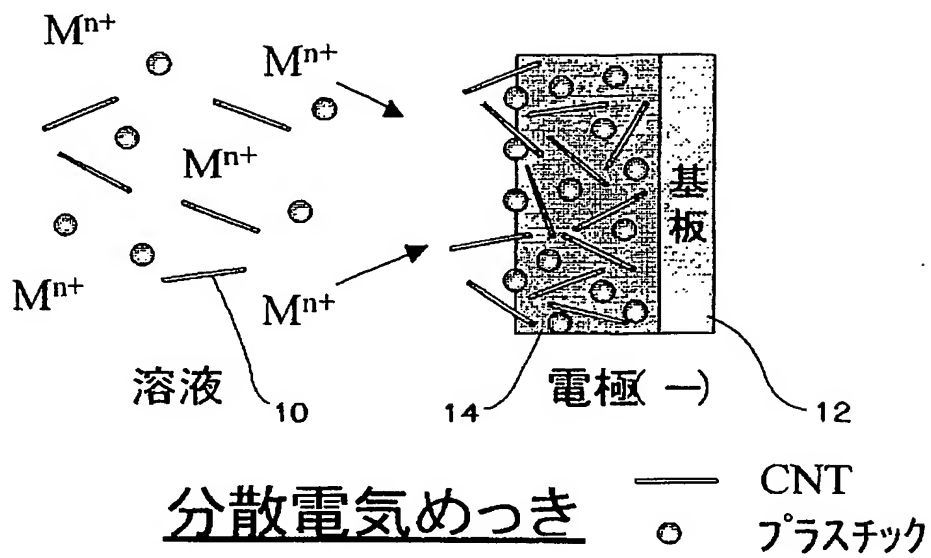
【符号の説明】

- 10 微細炭素繊維
- 12 基板 (基材)

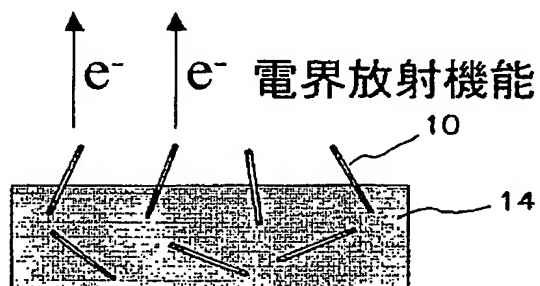
- 1 4 めっき皮膜
- 1 6 フォトレジストパターン
- 1 7 凹部
- 1 8 めっき構造物
- 2 0 歯車
- 2 1 配線パターン
- 2 2 絶縁層
- 2 3 ビアホール
- 2 4 ビア
- 2 5 レジストパターン
- 2 6 配線パターン
- 3 0 放熱体

【書類名】 図面

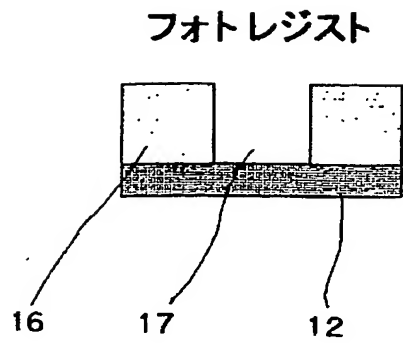
【図 1】



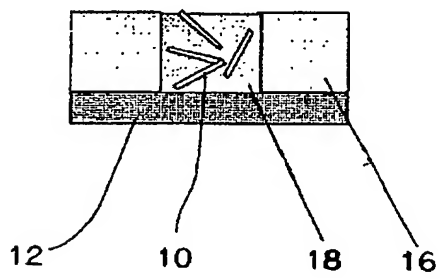
【図 2】



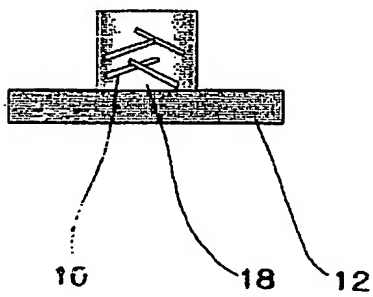
【図 3】



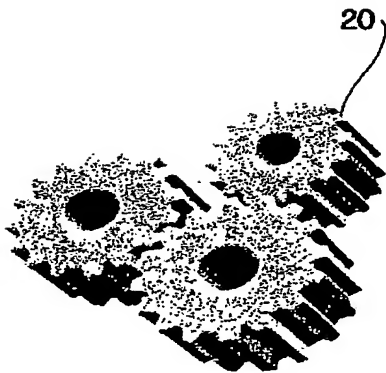
【図 4】



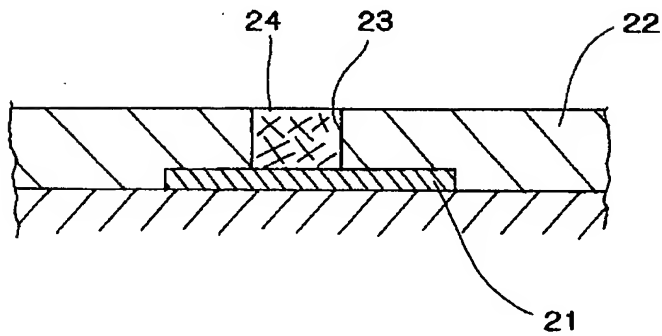
【図 5】



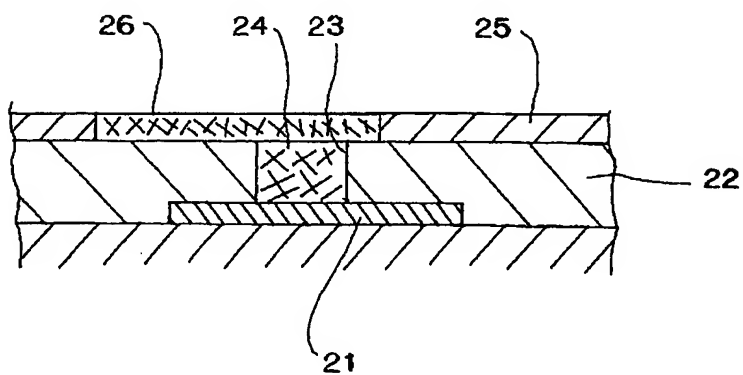
【図 6】



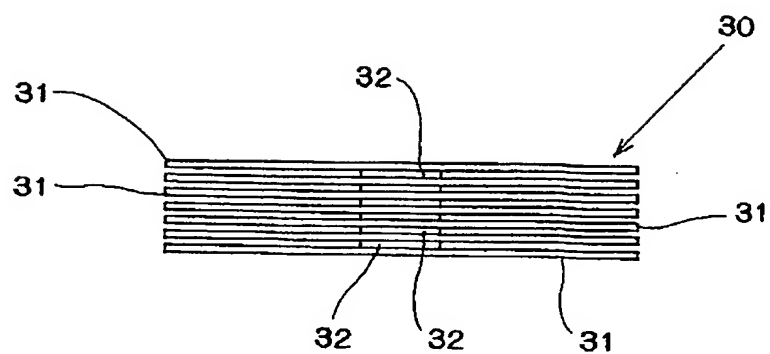
【図 7】



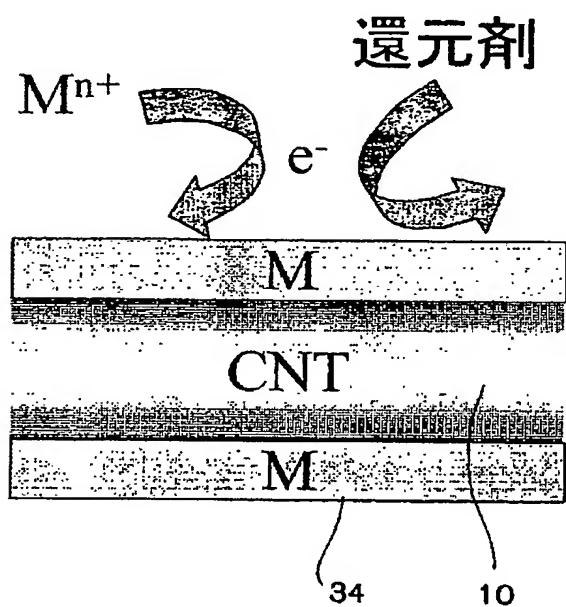
【図 8】



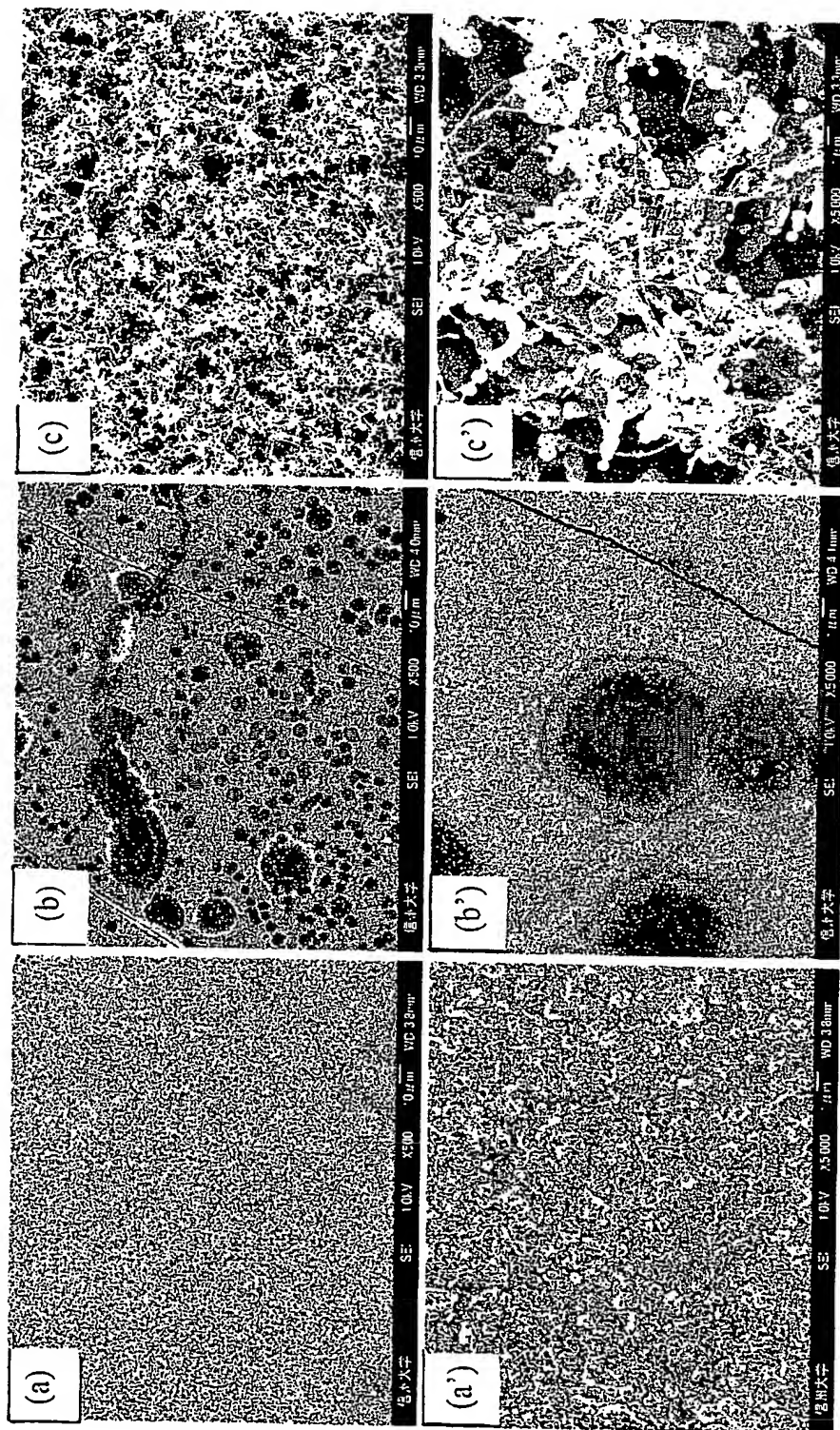
【図 9】



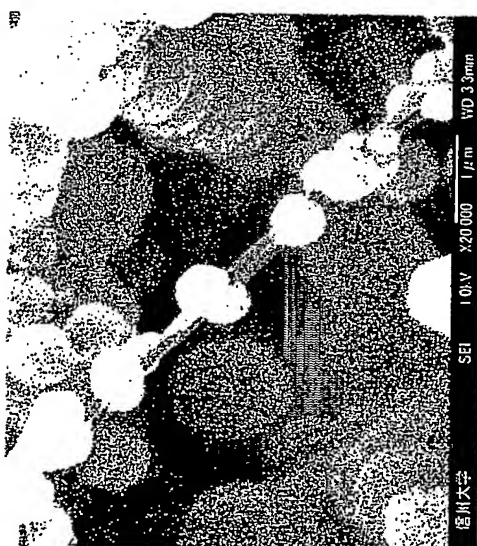
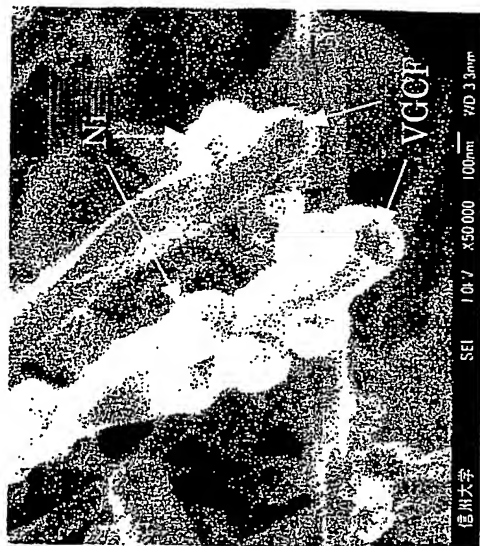
【図 10】



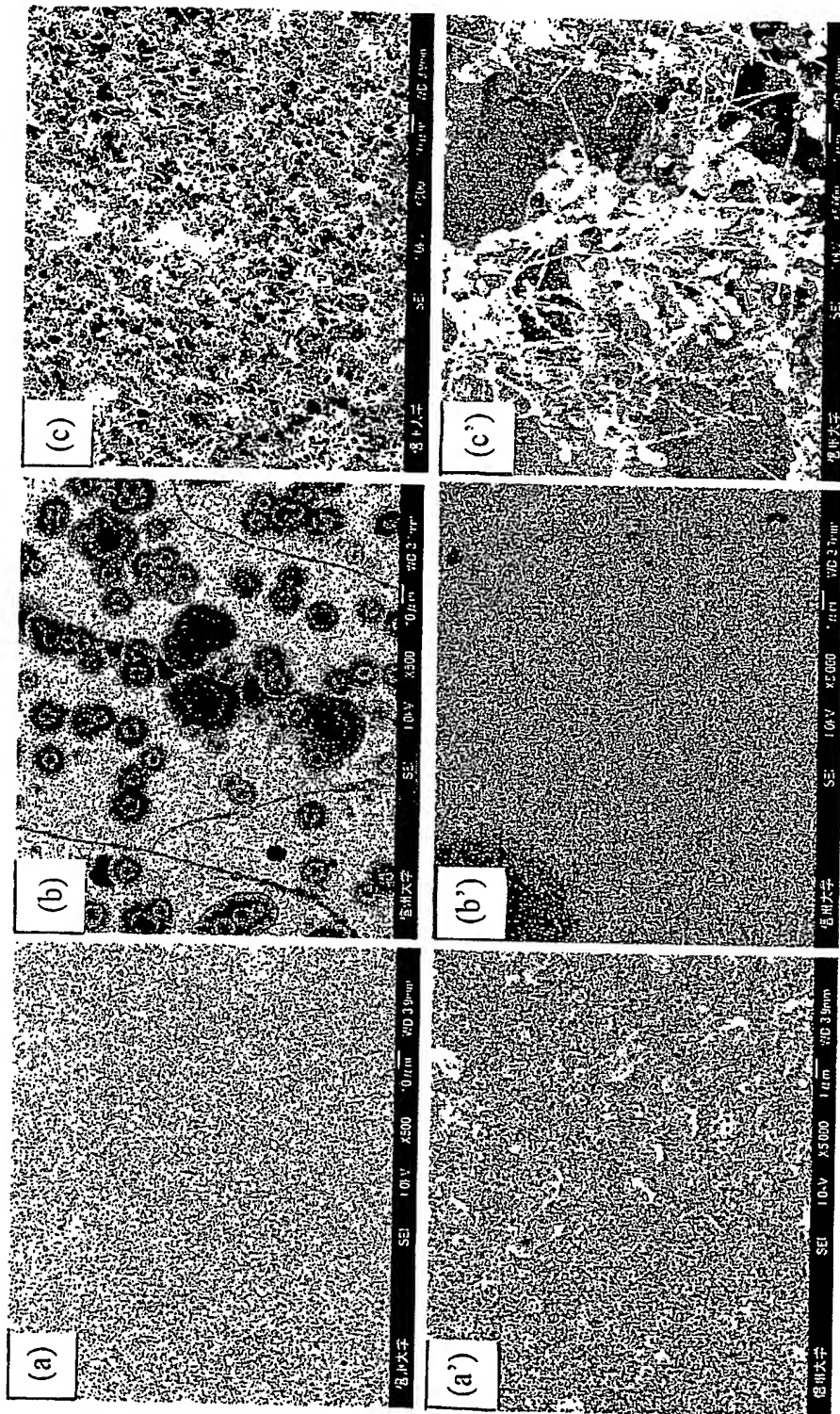
【図 11】



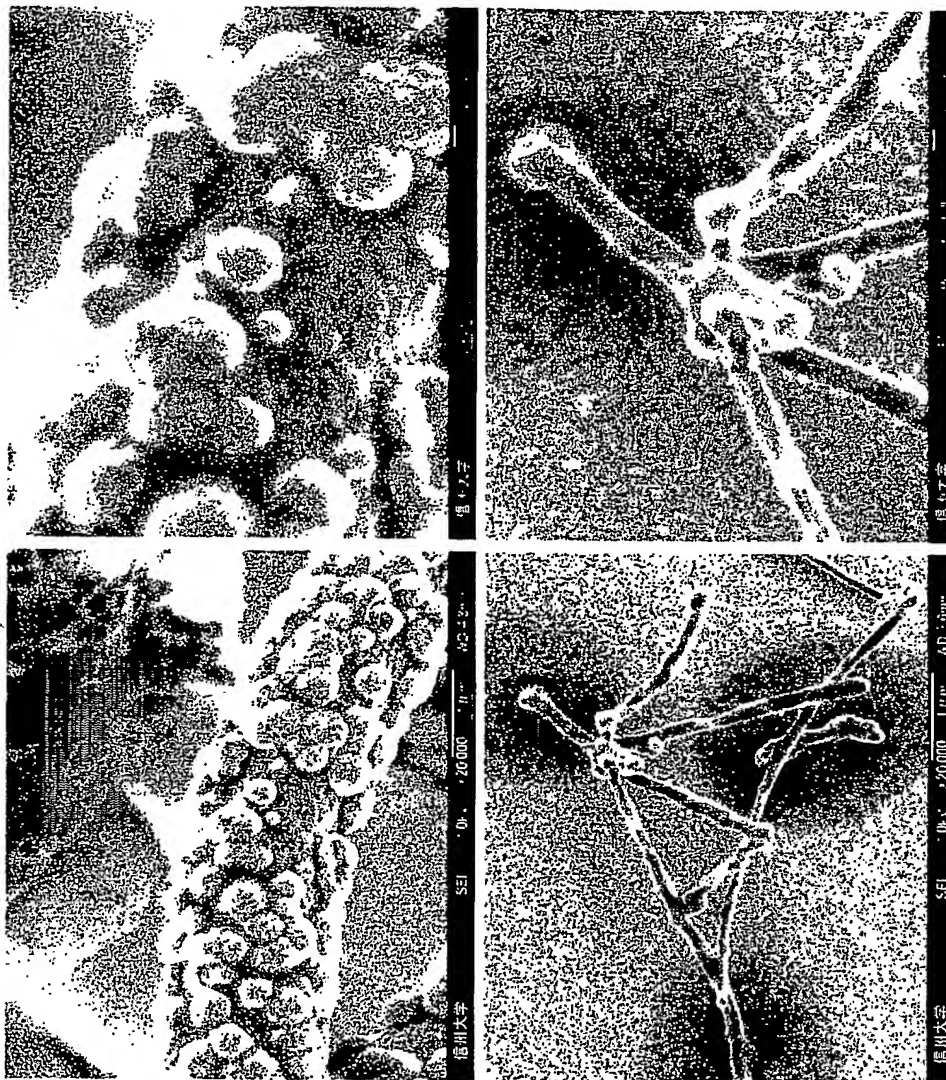
【図 12】



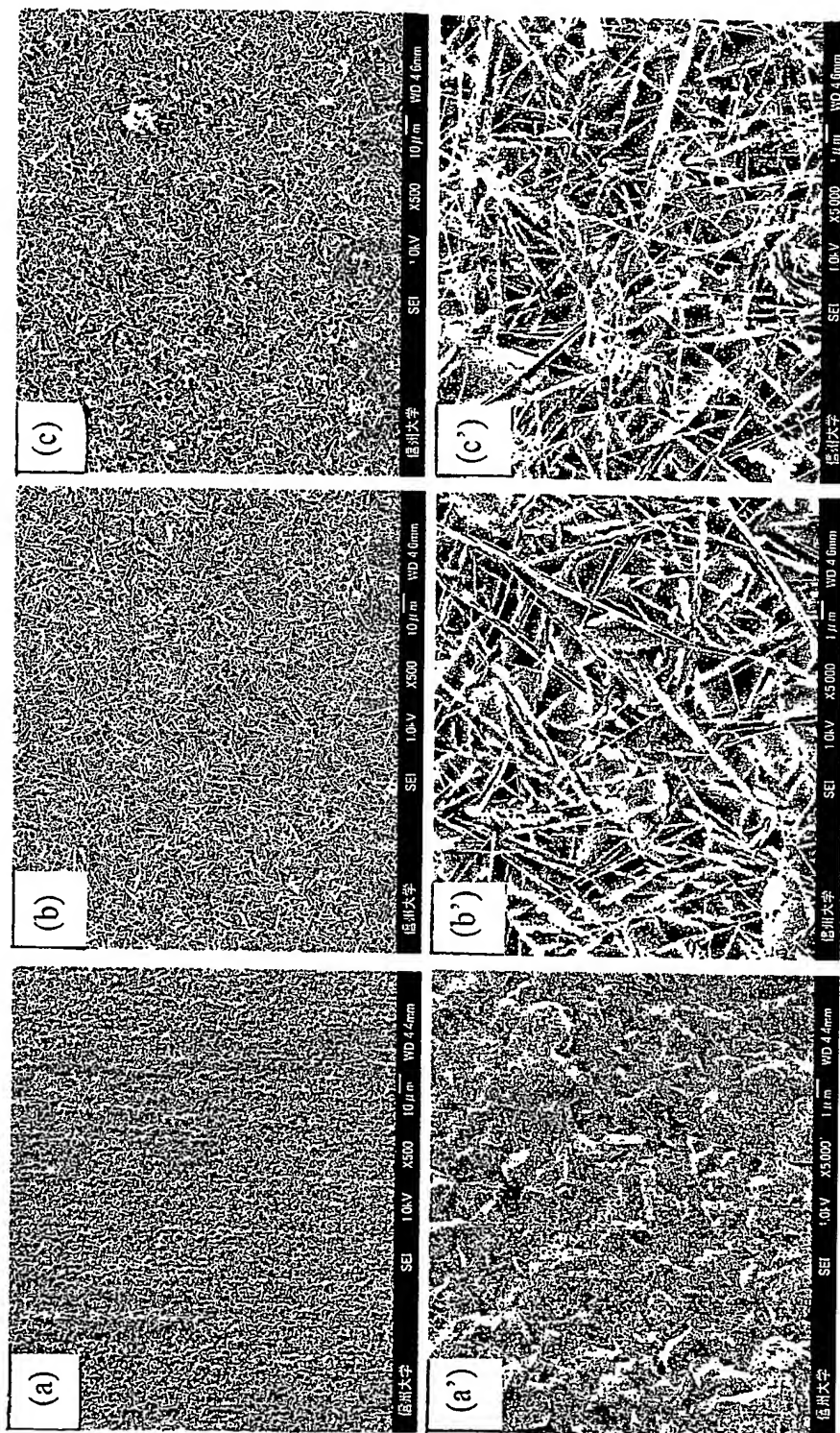
【図 13】



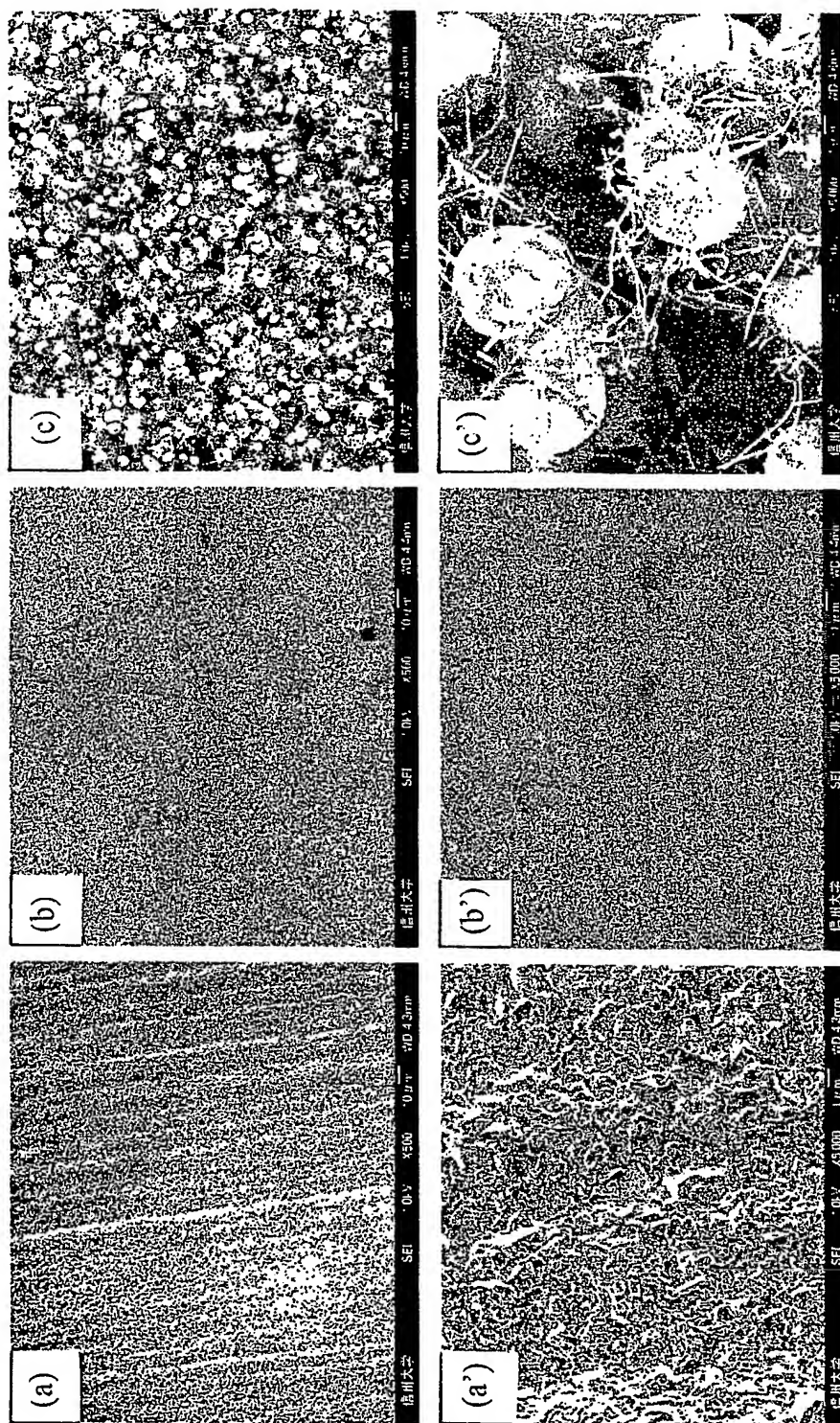
【図 16】



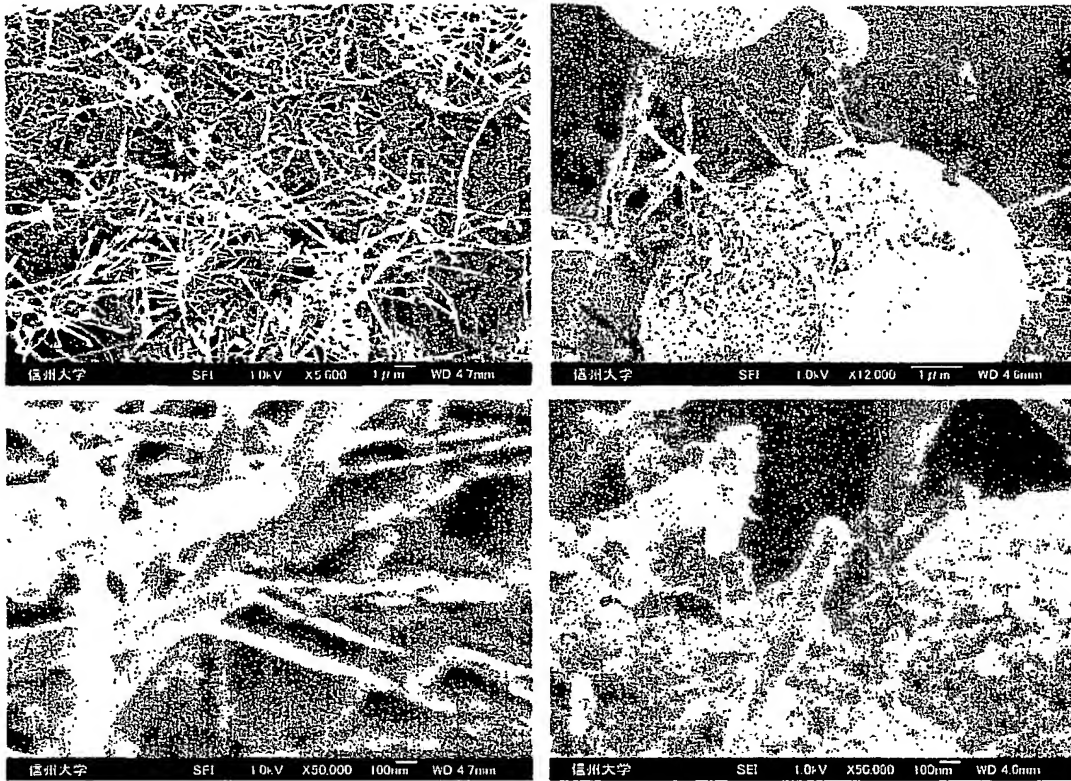
【図 17】



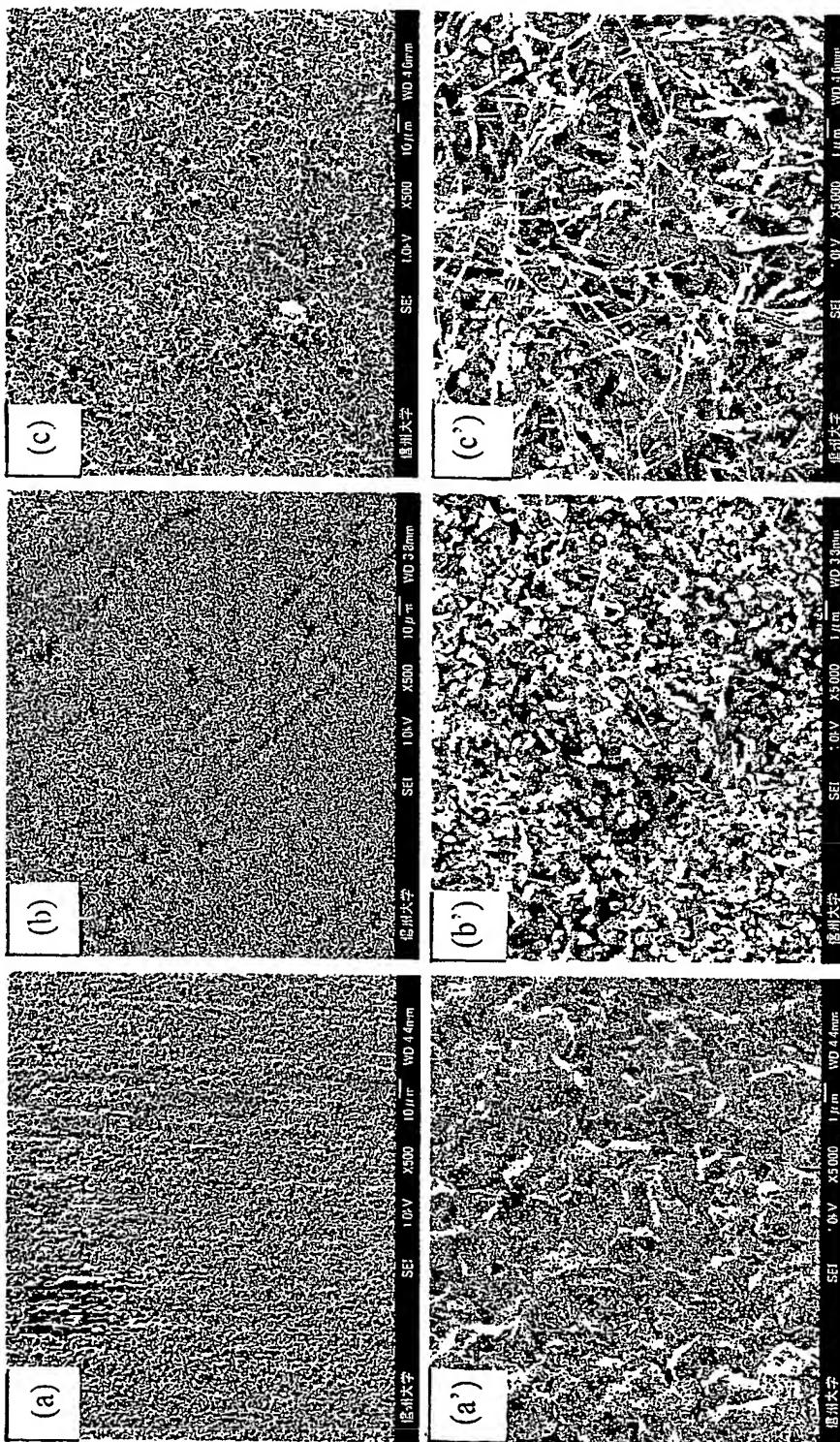
【図 18】



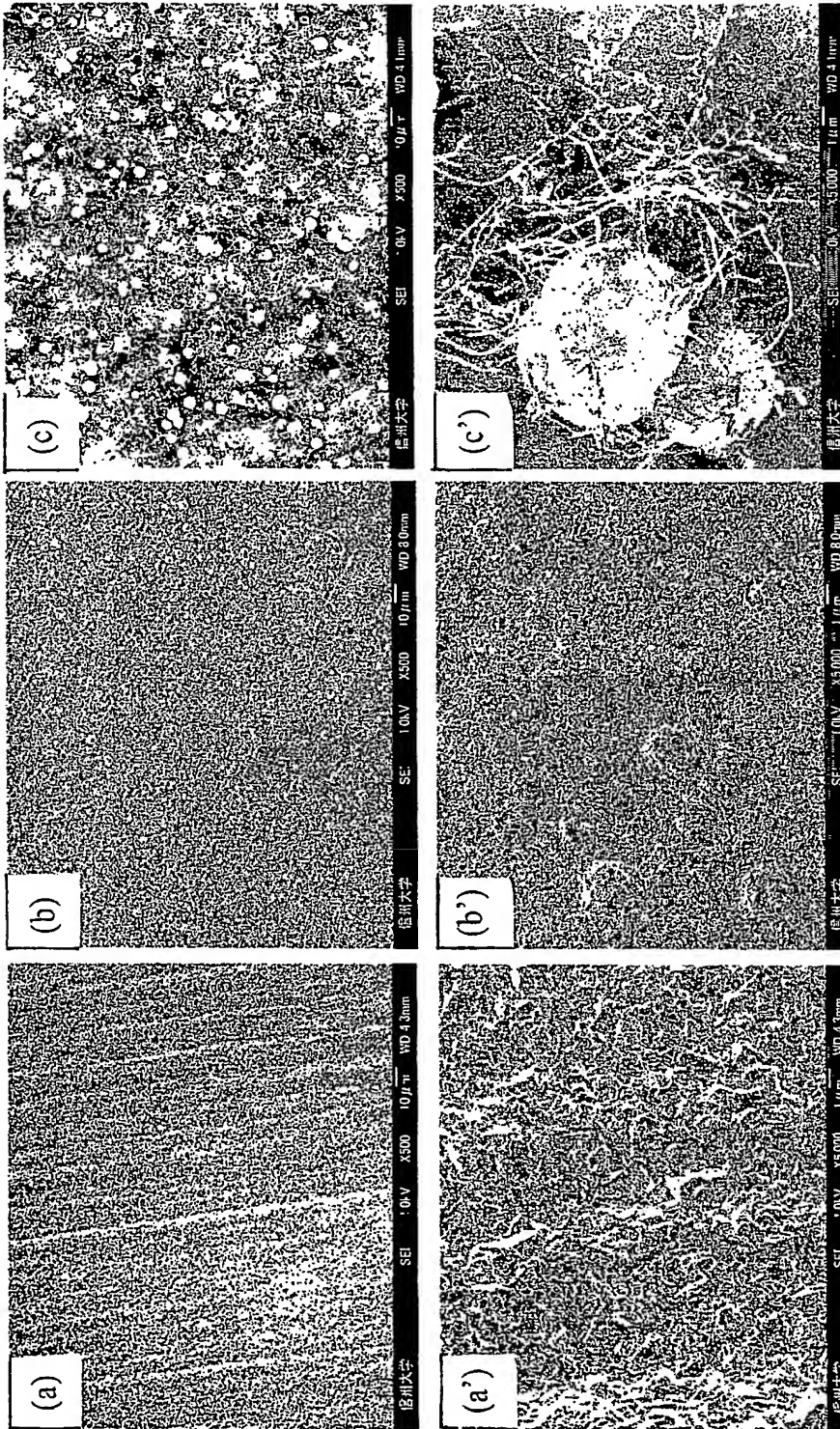
【図19】



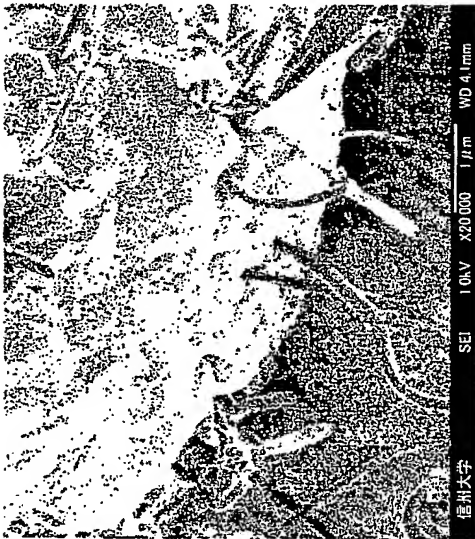
【図 20】



【図 21】



【図 22】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 金属中に微細炭素繊維もしくはその誘導体を常温で混入させることのできるめっき構造物およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明に係るめっき構造物は、めっき皮膜中に微細炭素繊維もしくはその誘導体が混入していることを特徴とする。また、さらに加えて、めっき皮膜中に樹脂材を混入させることもできる。誘導体としては、微細炭素繊維に種々の化学修飾を施したものや微細炭素繊維をフッ素化したものが含まれる。なお、微細炭素繊維とは、概ね、直径が 2 0 0 n m 以下、アスペクト比が 1 0 以上のものをいう。

【選択図】 図 1

【書類名】 出願人名義変更届
【提出日】 平成15年 5月28日
【あて先】 特許庁長官 殿
【事件の表示】
 【出願番号】 特願2002-320407
【承継人】
 【識別番号】 597100974
 【氏名又は名称】 信州大学長
【承継人代理人】
 【識別番号】 100077621
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 綿貫 隆夫
【承継人代理人】
 【識別番号】 100092819
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 堀米 和春
【提出物件の目録】
 【包括委任状番号】 9913865
【プルーフの要否】 要

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-320407
受付番号	50300886444
書類名	出願人名義変更届
担当官	笹川 友子 9482
作成日	平成15年 7月 8日

<認定情報・付加情報>

【承継人】

【識別番号】	597100974
【住所又は居所】	長野県松本市旭3-1-1
【氏名又は名称】	信州大学長

【承継人代理人】

申請人

【識別番号】	100077621
【住所又は居所】	長野県長野市中御所3丁目12番9号 クリエイ センタービル 綿貫国際特許・商標事務所
【氏名又は名称】	綿貫 隆夫

【承継人代理人】

【識別番号】	100092819
【住所又は居所】	長野県長野市中御所3丁目12番9号 クリエイ センタービル 綿貫国際特許・商標事務所
【氏名又は名称】	堀米 和春

特願 2 0 0 2 - 3 2 0 4 0 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 0 2 3 9 8 6 9 8]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 1 1 月 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

長野県長野市大字安茂里 5 2 6 - 9 2

氏 名

新井 進

特願 2 0 0 2 - 3 2 0 4 0 7

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[5 9 7 1 0 0 9 7 4]

1. 変更年月日

1 9 9 7 年 7 月 1 5 日

[変更理由]

新規登録

住 所

長野県松本市旭 3 - 1 - 1

氏 名

信州大学長

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.